

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
(c) 1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000603993

WPI Acc No: 68-36631Q/196800

Producing polyesters from dicarb acid anhydrides and  
Patent Assignee: DEUTSCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN (DEAK ); SCHIMPFLE H  
(SCHI-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 1900181	B						196800 B

Priority Applications (No Type Date): DD 130017 A 19680205

Abstract (Basic): DE 1900181 B

Polyester made by copolymn. of dicarboxylic acid anhydrides and  
alkyleneoxides in the presence of acid polymn. catalysts anhydrides and  
catalysts being mutually dissolved in an inert org. solvent and the  
resulting soln. treated with the alkylene oxide at 30-160 deg.C then  
worked up in the usual way by removal of the solvent.

5 mols maleic anhydride, 10 mols. phthalic anhydride and 2% ZnCl<sub>2</sub>  
(calcd. on wt. anhydride) were dissolved in 20% toluene (calcd. on wt.  
anhydride) in a flask provided with a stirrer, thermometer, dropping  
funnel, reflux-condenser etc., and heated to 110 deg.C. 19.5 mol.  
propyleneoxide was dripped in within 1 hr., and solvent evaporated.

Title Terms: PRODUCE; ACID

Derwent Class: A23

International Patent Class (Additional): C08G-000/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-D02A; A05-E01; A10-D

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 01- 038 104 105 106 143 146 155 157 163 165 174 200 239 261 262 277  
278 279 282 336 344 352 355 689 693 720 721



51

Int. Cl.:

C 08 g, 17/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

39 b5, 17/04

10

11

Offenlegungsschrift 1 900 181

21

Aktenzeichen: P 19 00 181.1

22

Anmeldetag: 3. Januar 1969

43

Offenlegungstag: 2. Oktober 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

5. Februar 1968

33

Land:

Amt für Erf.- und Patentwesen-Ost-Berlin, Ost-Berlin

31

Aktenzeichen:

WP 130017

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Polyestern

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Deutsche Akademie der Wissenschaften Berlin, Berlin

Vertreter:

—

72

Als Erfinder benannt:

Schimpfle, Dr. Dipl.-Chem. Hans-Ulrich; Gesierich, Dr. Dipl.-Chem. Adolf; Weiler, Dipl.-Chem. Max; Berlin; Bischof, Dr. Dipl.-Chem. Claus, Schkopau

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1 900 181

REFERENCE COPY

PCT/US 99/06379

© 9.69 909 840/1682

4/110

Berlin, den 30. 1. 1968

## Verfahren zur Herstellung von Polyestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyestern durch Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden mit Alkylenoxyden.

Die klassischen Herstellungsverfahren für Polyester beruhen auf der Kondensation von Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen.

Nachteile dieser Verfahren sind die relativ teuren Ausgangsstoffe und die langen Reaktionszeiten sowie die hohen Reaktionstemperaturen. Auch besitzen die Verfahrensprodukte relativ hohe Säurezahlen.

Es ist bekannt, Polyester durch Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden mit Alkylenoxyden herzustellen, wobei man als Polymerisationskatalysatoren einmal aminische Verbindungen, vorzugsweise tertiäre Amine, und zum anderen saure Katalysatoren, beispielsweise  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  usw., einsetzt.

Die Arbeitsweise mit aminischen Katalysatoren hat den Nachteil langer Reaktionszeiten, die Verfahrensprodukte sind meist dunkel gefärbt; besonders ergeben sich Schwierigkeiten beim Einsatz von Maleinsäureanhydrid durch vorzeitige Gelierung des Reaktionsprodukts infolge der hohen Reaktivität der Doppelbindung.

Die bisher bekannten Arbeitsweisen mit sauren Katalysatoren, bei welchen Gemische von Dicarbonsäureanhydriden, Alkylen-

oxyden und dem Katalysator mehrere Stunden bei erhöhter Temperatur behandelt werden, ergeben keine stöchiometrische Copolymerisation, sondern vorzugsweise ein Verhältnis von Dicarbonsäureanhydrid zu Alkylenoxyd wie 1:3, weshalb die Verfahrensprodukte ungeeignet für die Herstellung von ungesättigten Polyestergrundharzen sind. Auch betragen die Ausbeuten nur maximal 88 % bei relativ langen Reaktionszeiten. Die Copolymerisationsverfahren haben sich deshalb zur industriellen Herstellung von Polyestern noch nicht durchsetzen können.

Zweck der Erfindung ist deshalb eine wirtschaftliche Herstellung von Polyestern, die sich auch in kontinuierlichen Verfahren durchführen läßt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyestern durch Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden mit Alkylenoxyden unter Verwendung saurer Polymerisationskatalysatoren zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man Dicarbonsäureanhydride gemeinsam mit dem sauren Polymerisationskatalysator in einem inerten Lösungsmittel löst, die erhaltene Lösung bei Temperaturen zwischen 30 und 160°C mit Alkylenoxyden behandelt und die Reaktionslösung in üblicher Weise durch Entfernen des Lösungsmittels aufarbeitet.

Bei diesem Verfahren, das sich, beispielsweise durch Reaktion im Gegenstromprinzip, auch kontinuierlich durchführen läßt, sind nur relativ kurze Reaktionszeiten erforderlich.

Es werden sehr helle Produkte erhalten, die hohe Molekulargewichte und bei geringem Alkylenoxydüberschuß niedrige Säurezahlen aufweisen. Überraschend ist, daß bei höherer Temperatur das Copolymerisationsverhältnis Dicarbonsäureanhydrid zu Alkylenoxyd 1:1 bis 1,5 erhalten wird, wodurch geeignete Produkte für die Herstellung ungesättigter Polyester erhalten werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kommen alle für die Herstellung von Polyestern üblichen Dicarbonsäureanhydride in Betracht, beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, HET-anhydrid usw. Als Alkylenoxyde sind vorzugsweise Äthylenoxyd, Propylenoxyd und Epichlorhydrin, als organische Lösungsmittel beispielsweise Toluol und Xylol einsetzbar.

Als Polymerisationskatalysatoren sind alle üblichen Verbindungen, wie  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$  usw., geeignet.

Nachfolgende Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Beispiel 1

5 Mol Maleinsäureanhydrid, 10 Mol Phthalsäureanhydrid und 2 %  $\text{ZnCl}_2$  (bezogen auf das Gewicht der Anhydride) werden in 20 % Toluol (bezogen auf das Gewicht der Anhydride) gelöst und in einem mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Stickstoffeinleitungsrohr versehenen Kolben auf  $110^\circ\text{C}$  erwärmt. Dann werden innerhalb von einer Stunde 19,5 Mol Propylenoxyd zugetropft, wobei keine weitere Heizung erforderlich ist. Anschließend wird das Toluol im

909840/1682

BAD ORIGINAL



Vakuum abgezogen und man erhält ein schwach hellgelbes, zwischen 60 und 70°C scharflzendes Harz, den man als Stabilisator 0,01 % Hydrochinon zusetzt. Die Säurezahl des Harzes ist zwischen 12 und 18.

#### Beispiel 2

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 beschrieben werden in eine Lösung von 5 Mol Maleinsäureanhydrid, 10 Mol Tetrahydrophthalsäureanhydrid und 1 %  $ZnCl_2$  in 20 % Toluol 18 Mol Propylenoxyd eingetropft. Der Erweichungsbereich des resultierenden Harzes liegt zwischen 70 und 80°C. Die Säurezahl ist 10 bis 15.

#### Beispiel 3

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 beschrieben werden in eine Lösung von 5 Mol Maleinsäureanhydrid, 5 Mol Phthalsäureanhydrid und 1,5 %  $ZnCl_2$  in 20 % Xylol 15 Mol Propylenoxyd eingetropft. Der Erweichungsbereich des resultierenden Harzes liegt zwischen 50 und 60°C. Die Säurezahl ist 15 bis 25.

#### Beispiel 4

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 beschrieben werden in eine Lösung von 5 Mol Maleinsäureanhydrid, 5 Mol Tetrahydrophthalsäureanhydrid und 1,5 %  $ZnCl_2$  in 20 % Toluol 12 Mol Propylenoxyd eingetropft. Der Erweichungsbereich des resultierenden Harzes liegt um 70°C, die Säurezahl um 15.

**Beispiel 5**

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 beschrieben werden in eine Lösung von 1 Mol Phthalsäureanhydrid, 1 Mol Maleinsäureanhydrid und 1 %  $\text{AlCl}_3$  in 20 % Toluol 3 Mol Propylenoxyd eingetropft. Der Erweichungsbereich des resultierenden Harzes liegt um  $70^\circ\text{C}$ , die Säurezahl zwischen 14 und 18.

**Beispiel 6**

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 beschrieben werden in eine Lösung von 1 Mol Tetrahydrophthalsäureanhydrid, 1 Mol Maleinsäureanhydrid und 1 %  $\text{SbCl}_5$  in 20 % Toluol 3 Mol Propylenoxyd eingetropft. Der Erweichungspunkt des resultierenden Harzes liegt zwischen  $60$  und  $70^\circ\text{C}$ , die Säurezahl beträgt etwa 20.

**Beispiel 7**

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 beschrieben werden in eine Lösung von 1 Mol Phthalsäureanhydrid, 2 Mol Maleinsäureanhydrid und 2 %  $\text{SnCl}_4$  in 20 % Toluol 3 Mol Propylenoxyd eingetropft. Die Reaktionstemperatur beträgt  $90^\circ\text{C}$ .

Das resultierende Harz besitzt einen Erweichungsbereich um  $60^\circ\text{C}$ , die Säurezahl liegt zwischen 15 und 20.

**Beispiel 8**

Die Apparatur ist von gleicher Art wie die im Beispiel 1 beschriebene, aber der Tropftrichter ist durch ein Gaseinleitungsrohr ersetzt. In eine Lösung von 1 Mol Phthalsäureanhydrid, 1 Mol Maleinsäureanhydrid und 2 % eines  $\text{FeCl}_3$ -Pro-

-6-

Pylenoxyd-Komplexes in 20 % Toluol worden bei einer Temperatur zwischen 60 und 90°C 2,1 Mol Äthylenoxyd eingeleitet.

Das resultierende Harz besitzt einen Erweichungsbereich um 60°C, die Säurezahl ist etwa 6.

#### Beispiel 9

Wie in Beispiel 1 beschrieben, worden in eine Lösung von 0,65 Mol Malonsäureanhydrid, 0,35 Mol Phthalsäureanhydrid und 2 % eines  $\text{FeCl}_3$ -Propylenoxyd-Komplexes in 10 % Toluol 1,5 Epichlorhydrin eingetropft.

Das resultierende Harz besitzt einen Erweichungsbereich um 60°C, die Säurezahl ist 18 bis 21.

**P a t e n t a n s p r u c h :**

Verfahren zur Herstellung von Polyestern durch Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden mit Alkylenoxyden in Gegenwart saurer Polymerisationskatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man Dicarbonsäureanhydride gemeinsam mit dem sauren Polymerisationskatalysator in einem inerten organischen Lösungsmittel löst, die erhaltene Lösung bei Temperaturen zwischen 30 und 150°C mit Alkylenoxyden behandelt und die Reaktionslösung in üblicher Weise durch Entfernen des Lösungsmittels aufarbeitet.

BAD ORIGINAL

909840/1682